

بررسی رفتار فازی و ویژگی های رئولوژیکی مخلوط کازئینات سدیم - نشاسته گندم

فرزاد صادقی^۱، رسول کدخدایی^۲ بهاره عمادزاده^۲

۱- دانش آموخته ی دکترای گروه نانوفناوری مواد غذایی، پژوهشکده علوم و صنایع غذایی، مشهد، ایران.

۲- گروه نانوفناوری مواد غذایی، پژوهشکده علوم و صنایع غذایی، مشهد، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۸/۱۹

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۷/۰۵

چکیده

سیستم های غذایی اغلب حاوی مخلوطی از بیوپلی مرها (حداقل دو بیوپلی مر) و یک حلال هستند که این امر موجب ضرورت بررسی رفتار بیوپلی مرها در چنین سامانه هایی می گردد. در این تحقیق منحنی فازی مخلوط بیوپلی مری کازئینات سدیم- نشاسته گندم، در دمای ۲۵ درجه ی سانتی گراد و $pH = 7$ از طریق اندازه گیری غلظت بیوپلی مرهای موجود در هر فاز پس از وقوع جدایی فازی رسم گردید و نواحی سازگار و ناسازگار ترمودینامیکی مشخص شدند. اثر تغییر غلظت بیوپلی مرها بر ساختار مخلوط، به کمک آزمون های رئولوژیکی بررسی شد. بر اساس منحنی فازی غلظت کازئینات سدیم و نشاسته گندم در نقطه ی بحرانی به ترتیب برابر ۱/۷٪ و ۰/۷٪ و میانگین شیب خطوط گره 'و نیم ساز' منحنی فازی، برابر با ۱/۱۲ - و ۱/۲۵ تعیین گردید. همچنین با افزایش غلظت نشاسته گندم و کازئینات سدیم در مخلوط اولیه ناسازگاری ترمودینامیکی تشدید و درجه خلوص فازهای تفکیک افزایش یافت. علاوه بر این نتایج حاصل از انطباق مدل قانون توان بر داده های رفتار جریان مخلوط کازئینات سدیم- نشاسته حاکی از این بود که شاخص جریان (n) و ضریب قوام (K)، با افزایش غلظت کازئینات سدیم در مخلوط به ترتیب کاهش و افزایش نشان دادند.

واژه های کلیدی: کازئینات سدیم، نشاسته گندم، ناسازگاری ترمودینامیکی، منحنی فازی، ویژگی های رئولوژیکی

1Tie line

2 Rectilinear diameter

* مسوول مکاتبات: r.kadkhodae@rifst.ac.ir

۱- مقدمه

شناخت رفتار فازی مخلوط های بیوپلی مری اهمیت بسیار بالایی در طراحی و تولید محصولات غذایی با ساختار ویژه و نوپدید دارد. امروزه پروتئین ها و پلی ساکارید ها به دلیل ویژگی های بخصوص خود، از قبیل پایدار کنندگی، قوام دهندگی، ژل کنندگی، بهبود کشش سطحی و... نقش قابل توجهی در صنایع دارویی و غذایی ایفا می نمایند. در بسیاری از موارد به منظور بهبود پایداری و طراحی و تولید فراورده هایی با ویژگی های رئولوژیکی و ساختاری مناسب از مخلوط این دو نوع بیوپلی مر استفاده می شود. در چنین مواردی برهمکنش میان بیوپلیمرهای همسان (پروتئین - پروتئین و پلی ساکارید-پلی ساکارید) و غیر همسان (پروتئین - پلی ساکارید) از جمله عوامل اصلی ایجاد ویژگی های ساختاری و بافتی جدید بشمار می روند (11, 14, 24).

مخلوط های بیوپلی مری می توانند حالت تک فاز و یا دوفاز داشته باشند. امتزاج پذیری در مخلوط های بیوپلی مری در حضور غلظت های اندک بیوپلی مری و یا در مورد مخلوط های حاوی بیوپلی مرهای ریز مولکول اتفاق می افتد، این درحالی است که جدایی فازی در مخلوط های بیوپلی مری عمدتاً تحت تاثیر دو مکانیسم فیزیکوشیمیایی متفاوت ناسازگاری ترمودینامیکی و تشکیل کمپلکس رخ داده و بسته به میزان برهمکنش های دافعه ای و یا جاذبه ای میان ترکیبات بیوپلی مری، جدایی فازی می تواند حالت تجمعی و یا تفرقی داشته باشد (6, 12).

کمپلکس های پروتئین - پلی ساکارید تنها در شرایطی که پروتئین و پلی ساکارید دارای بارالکتریکی مخالف یکدیگر باشند، تشکیل می شوند. این امر مستلزم پایین تر بودن pH محیط از pH ایزوالکتریک پروتئین موجود در مخلوط است (البته به استثنای مخلوط های حاوی کیتوزان). هرچند در اغلب اوقات این کمپلکس ها مخلوط بیوپلی مری به صورت رسوب ظاهر می شوند، اما در برخی موارد خنثی بودن بارالکتریکی سطح کمپلکس ها می تواند موجب تعلیق پایدار این ذرات، درون حلال گردد (15).

در قدرت های یونی بالا و همچنین در pH های بالاتر از pH ایزوالکتریک پروتئین ها، بارسطحی مشابه این بیوپلی مرها مانع از وقوع برهمکنش های تجمعی پروتئین - پلی ساکارید، می شود. در چنین مواردی بارسطحی مشابه بیوپلی مرها و وجود ناسازگاری ترمودینامیکی میان آن ها، موجب وقوع جدایی فازی پس از مخلوط کردن بیوپلی مرها، و تفکیک مخلوط بیوپلی مری به دو فاز مجزای غنی از پروتئین (در پایین مخلوط) و غنی از پلی ساکارید (در بالای مخلوط) می گردد (7).

اصولاً تشکیل پیوند های هیدروژنی، هیدروفوبیک، واندروالسی و موجب بروز جدایی فازی تجمعی در مخلوط های بیوپلی مری می شود. در حالی که دلیل اصلی وقوع جدایی فازی تفرقی، حضور پررنگ برهمکنش های دافعه ای و تاثیرات ممانعت فضایی در سامانه های بیوپلی مری است (3, 4). وقوع جدایی فازی در مخلوط های بیوپلی مری بسیار محتمل تر از امتزاج پذیری بوده و در اغلب موارد در غلظت بالای مخلوط های بیوپلی مری و در صورت عدم تشکیل کمپلکس میان پروتئین و پلی ساکارید، ناسازگاری ترمودینامیکی و تفکیک فازی اتفاق می افتد (7, 2).

از نمودارهای فازی برای توصیف تاثیر سایر اجزای محصول غذایی و متغیرهای فرایند بر تعادل فازی نیز استفاده می شود. طبق تحقیقات صورت گرفته، وزن ملکولی پلی ساکارید، غلظت نمک و درجه حرارت از جمله عوامل موثر در ناسازگاری ترمودینامیکی بیوپلی مرها هستند (19, 21). نظر به نقش قابل توجه میزان انتروبی در حلالیت ترکیبات بیوپلی مری، کاهش این پارامتر تحت تاثیر شرایط به خصوص (مانند تغییرات pH و قدرت یونی، کاهش دما و افزایش غلظت و یا وزن مولکولی ترکیبات بیوپلی مری...) می تواند موجب ناپایداری ترمودینامیکی سامانه ی بیوپلی مری گردد (16).

منحنی دونقطه ای نمودار فازی، مخلوط های بیوپلی مری را برحسب غلظت، به دو ناحیه محلول های تک فاز و مخلوط های دوفاز تقسیم می کند. محلول های تک فاز در زیر منحنی دونقطه ای و محلول های دو فاز در بخش بالایی این

بیوپلی مری و مکان قرار گیری مخلوط در منحنی فازی، می توان میزان جدایی فازی ایجاد شده و نسبت هر یک از فازهای بیوپلی مری پس از جدایی فازی را برآورد نمود (7, 19, 21).

در دهه های اخیر بررسی رفتار فازی مخلوط های بیوپلی مری، به دلیل کاربردهای بالقوه و متعدد ناسازگاری ترمودینامیکی و تفکیک فازی، از جمله ایجاد ساختارها و مرفولوژی های بخصوص و بروز ویژگی های رئولوژیکی منحصر به فرد (17, 22, 18) تفکیک و خالص سازی مواد (13, 8)، تولید محصولات کم چرب (23)، ریزپوشانی مواد غذایی (9, 20) و ... حجم قابل توجهی از تحقیقات صورت گرفته در حوزه ی مخلوط های بیوپلی مری را به خود اختصاص داده است.

این تحقیق به منظور بررسی رفتار فازی و تعیین ناسازگاری ترمودینامیکی سیستم سه جزئی آب-کازئینات سدیم-نشاسته گندم در دمای ۲۵ درجه ی سانتیگراد و $\text{pH} = 7$ ، به کمک رسم منحنی فازی و تعیین ارتباط ویژگی های رئولوژیکی مخلوط های بیوپلی مری مورد آزمون با نسبت حجمی فاز های تفکیک شده پس از وقوع جدایی فازی، صورت گرفت.

۲- مواد و روش ها

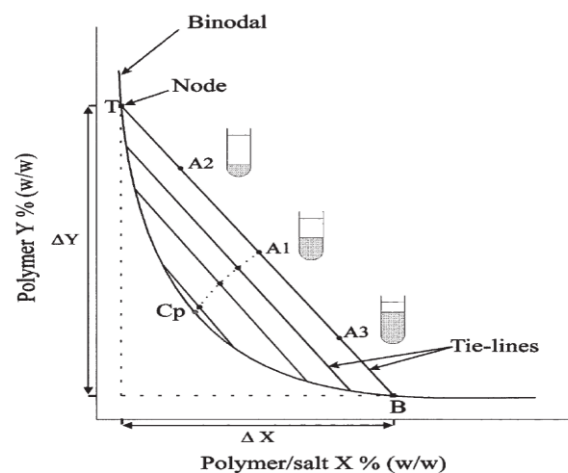
۲-۱- مواد

کازئینات سدیم (CN, Sigma-C8654) و نشاسته گندم (S5127) از شرکت سیگما تهیه گردید. کلیه ترکیبات شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق، محصول شرکت مرک با درجه ی تجزیه ای بودند.

۲-۲ آماده سازی نمونه ها

با توجه به تاثیر تغییرات pH در نتایج بدست آمده از آزمایشات، تهیه ی بافر مناسب و حل کردن بیولی مرها در آن به عنوان یکی از اساسی ترین مراحل آماده سازی محلول ها، از اهمیت بسزایی برخوردار است. از آنجایی که بررسی اثر تغییرات pH بر ویژگی های رئولوژیکی و خصوصیات فازی مخلوط بیوپلی مری، جزء اهداف پژوهش حاضر نبوده

منحنی قرار می گیرند. از دیگر مشخصات منحنی های فازی می توان به خطوط گره اشاره نمود. خطوط گره در واقع خطوطی هستند که دو نقطه از منحنی دونقطه ای را به هم متصل می کنند. طبق تحقیقات صورت گرفته در این زمینه، غلظت ترکیبات موجود در فاز های تفکیک شده ی مخلوط های بیوپلی مری واقع بر روی خطوط گره ی یکسان همواره مقدار ثابتی است و تنها تفاوت موجود در این مخلوط های مربوط به نسبت متفاوت فاز ها پس از تفکیک فازی است (19, 21). در شکل شماره ی ۱ منحنی دونقطه ای و همچنین خطوط گره به صورت شماتیک نشان داده شده است.



شکل ۱. نمودار فازی مخلوط پلیمر-نمک-حلال یا مخلوط پلیمر ۱-پلیمر ۲-حلال در غلظت های مختلف. فاز پایین: پلیمر/نمک X (w/w%) بر محور طولی و فاز بالا: پلیمر Y (w/w%) روی محور عمودی قرار گرفته است. A1، A2 و A3 سامانه هایی هستند که از فازهای بیوپلی مری یکسان با نسبت های حجمی مختلف تشکیل شده اند و بر روی خط گره یکسانی قرار گرفته اند. ترکیبات نهایی فاز بالا و پایین توسط گره های B و T نشان داده شده است. نسبت تقسیم بندی های AB (فاز بالا) و AT (فاز پایین) را می توان به طور گرافیکی توسط نسبت حجم دو فاز تخمین زد. نقطه بحرانی (Cp) با برون یابی (---) از طریق نقاط میانی خطوط گره تعیین می شود. اختلاف غلظت X و Y بین دو فاز به صورت ΔX و ΔY بیان می شود.

به منظور توصیف جدایی فازی از نقاط تعادلی سیستم ها و منحنی فازی ترسیم شده برای این مخلوط ها استفاده می شود. با توجه به غلظت های اولیه ی بیوپلی مرها در مخلوط

۳-۲: ترسیم منحنی فازی

جدول شماره ۱ نشان دهنده غلظت مخلوط های کازئینات سدیم و نشاسته تهیه شده به منظور بررسی تغییرات گرانشی و رسم منحنی فازی مخلوط های سه جزئی است. غلظت بیوپلی مری ها در مخلوط ها به گونه ای انتخاب شد که مخلوط های تهیه شده دارای ناسازگاری ترمودینامیکی بوده و در قسمت دوفاز منحنی فازی قرار گیرند. مخلوط های تهیه شده به منظور آنگیری کامل بیوپلی مری ها و همچنین تسهیل تفکیک فازی، به مدت یک شب در دمای ۲۵ درجه ی سانتیگراد نگه داری شدند. پس از این مدت pH مجددا کنترل شده و در صورت لزوم با افزودن سود و یا اسید کلریدریک، به pH اولیه ($\nu = \text{pH}$) باز گردانده شد.

جدول ۱. غلظت مخلوط های تهیه شده جهت رسم منحنی فازی کازئینات سدیم - نشاسته گندم

شماره	% کازئینات سدیم	% نشاسته گندم
۱	۳/۳۴	۰/۸۷
۲	۴/۷۶	۱/۲۱
۳	۵/۴۵	۱/۸۵
۴	۷/۲۵	۲/۲
۵	۱۱/۰۴	۲/۲۳
۶	۱۲/۹۲	۱/۳۲

به منظور تسریع تفکیک فازی در مخلوط های بیوپلی مری تهیه شده، این مخلوط ها به مدت ۱ ساعت در $G10000$ در دمای ۲۵ درجه ی سانتیگراد سانتریفیوژ شدند. آزمایشات انجام گرفته حاکی از آن است که به رقم مشاهده ی جدایی فازی ماکروسکوپی، در دقایق ابتدایی سانتریفیوژ کردن نمونه ها، هنوز این امکان وجود دارد که قطرات یکی از فاز ها در فاز دیگر حضور داشته و جدایی فازی به صورت کامل اتفاق نیافتد. تغییر نسبت حجمی فاز های تفکیک شده در دقایق اولیه سانتریفیوژ کردن نمونه ها، به خوبی نشان دهنده ی این موضوع است. از آنجایی که تغییر محسوسی در نسبت های حجمی فازها، پس از یک ساعت سانتریفیوژ

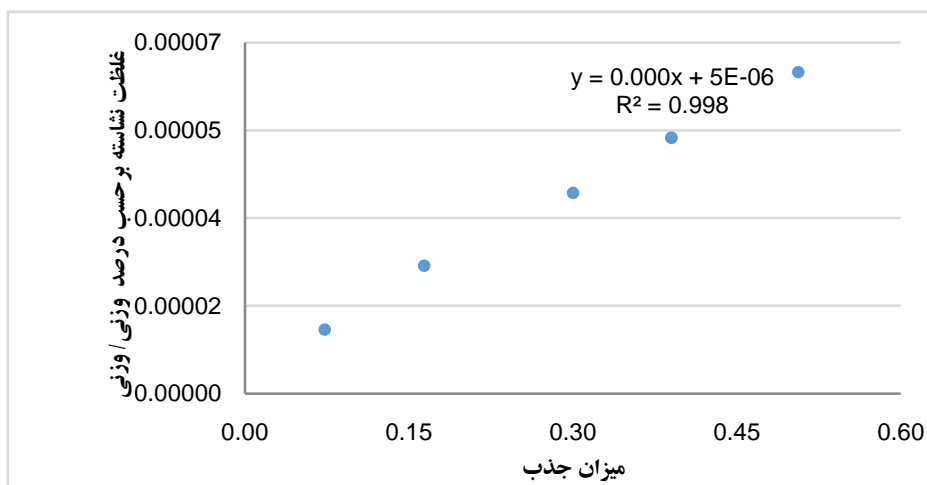
است، تمامی اندازه گیری ها در $\nu = \text{pH}$ انجام شد و در تهیه ی محلول های بیوپلی مری نیز از بافر فسفات و قدرت یونی ۰/۰۰۲ استفاده گردید. همچنین به منظور ممانعت از تاثیر رطوبت اولیه ی پودرهای بیوپلی مری بر غلظت محلول ها، میزان رطوبت اولیه ی این پودر ها پس از دو روز نگهداری در آون خلا با دمای ۶۰ درجه سانتی گرارد تعیین شد و سپس با اعمال مقادیر بدست آمده در استاندارد کردن میزان محتوای آبی و غلظت محلول های بیوپلی مری، محلول هایی با غلظت های مشخص تهیه گردید.

به منظور تعیین رطوبت پودر نشاسته گندم (سیگما)، مقدار مشخصی از آن به مدت سه روز در آون (BINDER، آلمان) با دمای ۷۰ درجه ی سانتیگراد نگهداری شد و بر اساس تغییرات وزنی درصد رطوبت محاسبه گردید. برای تهیه ی محلول نشاسته گندم، وزن معینی از آن به محلول بافر فسفات با $\nu = \text{pH}$ اضافه شد و پس از نیم ساعت حرارت دهی در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد عمل همزدن به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق ادامه یافت. محلول کازئینات سدیم نیز با افزودن تدریجی همراه با همزدن میزان مشخصی از آن به محلول بافر فسفات با $\nu = \text{pH}$ تهیه شد. پس از تهیه ی محلول های بیوپلی مری، pH محلول ها با افزودن اسید کلریدریک ۰/۱ مولار و سود ۰/۵ مولار مجددا بر روی ۷ تنظیم گردید و به منظور ممانعت از فساد میکروبی به آنها ۰/۰۰۲ سدیم آزید اضافه شد.

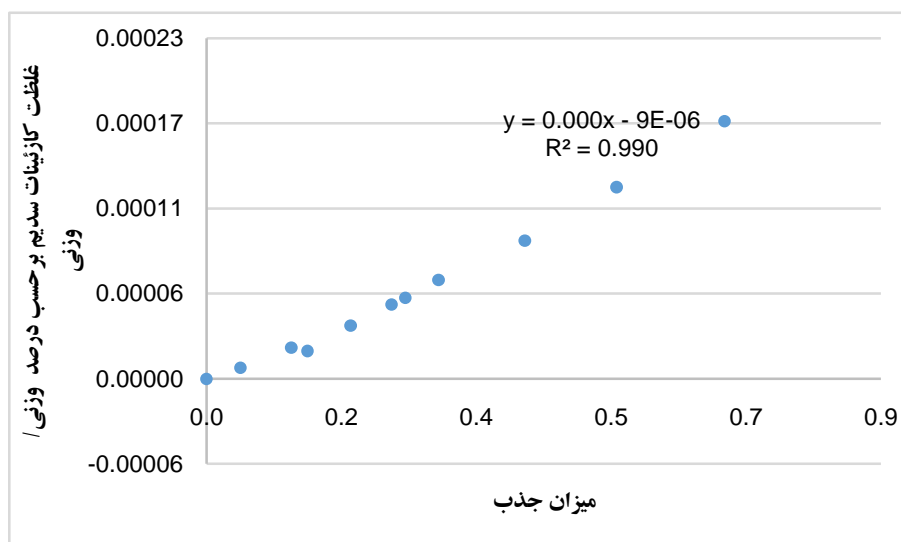
در مرحله ی بعد، به منظور ترسیب ناخالصی ها و حذف ذرات نامحلول، هر یک از مخلوط های بیوپلی مری به مدت یک ساعت در دمای ۲۵ درجه ی سانتیگراد با شتاب $G10000$ سانتریفیوژ شدند (Hermle، آلمان) و غلظت نمونه ها پس از ترسیب ناخالصی ها به کمک خشک کردن هر یک از محلول ها در دمای ۱۰۰ درجه ی سانتیگراد تا رسیدن به وزن ثابت، اندازه گیری گردید. در نهایت مخلوط های سه جزئی نشاسته گندم - کازئینات سدیم - آب از طریق مخلوط کردن نسبت های مشخص از محلول های خالص بدست آمده در مراحل قبل، تهیه شدند.

های کالیبراسیون ترسیم شده جهت اندازه گیری میزان کازئینات سدیم و نشاسته گندم می باشند. در نهایت منحنی فازی کازئینات سدیم-نشاسته گندم با اتصال نقاط مربوط به غلظت فازهای تفکیک شده به یکدیگر، رسم گردید.

کردن مشاهده نشد، زمان یک ساعت به عنوان مدت زمان لازم برای تفکیک فازی نمونه ها در نظر گرفته شد. میزان پروتئین و پلی ساکارید موجود در هر یک از فازها به ترتیب به کمک روش های لوری (10) و فنل سولفوریک (5) اندازه گیری گردید. تصاویر ۲ و ۳، نشان دهنده منحنی



شکل ۲. منحنی کالیبراسیون نشاسته گندم بر مبنای جذب در طول موج ۴۸۰ نانومتر (آزمون فنل سولفوریک بهینه شده)



شکل ۳. منحنی کالیبراسیون کازئینات سدیم بر مبنای میزان جذب در طول موج ۷۵۰ نانومتر (آزمون لوری)

۴-۲. سنجش گرانروی

تغییرات گرانروی مخلوط های بیوپلی مری واقع بر روی خطوط گره مختلف (با غلظت های مختلف پروتئین و پلی ساکارید) در نرخ های برشی بین ۵ تا ۱۰۰ (S⁻¹) در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد به کمک گرانروی سنج چرخشی بروکفیلد (BROOKFIELD، آمریکا) اندازه گیری شد و میزان انطباق آن با مدل رئولوژیکی قانون توان بررسی گردید.

۳-نتایج و بحث

۳-۱. منحنی فازی

منحنی فازی مخلوط نشاسته گندم- کازئینات سدیم که بر اساس غلظت اجزای موجود در هریک از فازهای تفکیک شده ی رسم گردیده، در شکل ۴ نشان داده شده است. طبق نتایج بدست آمده، فاز بالایی و پایینی مخلوط بیوپلی مری به ترتیب غنی از نشاسته گندم و کازئینات سدیم بود.

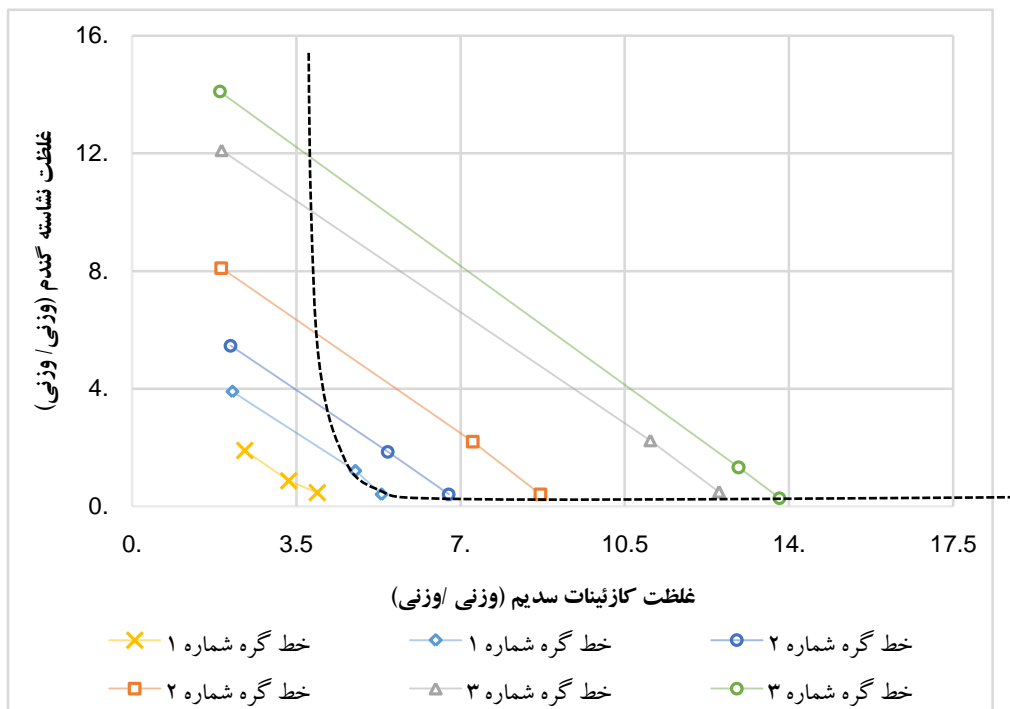
منحنی فازی، مرز جدایی نواحی دارای ناسازگاری ترمودینامیکی و نواحی امتزاج پذیر از یکدیگر می باشد. شایان ذکر است که غلظت کازئینات سدیم فاز پایینی اندازه گیری شده به کمک روش لوری با غلظت برآورد شده ی آن (از طریق اندازه گیری غلظت پروتئین فاز بالایی و تفاضل آن از میزان کل پروتئین موجود در مخلوط بیوپلی مری) تقریباً برابر بود. همچنین میزان غلظت نشاسته گندم اندازه گیری شده به کمک روش فنل سولفوریک در فاز بالایی نیز تفاوت بسیار ناچیزی با غلظت برآورد شده ی این بیوپلی مر داشت که این امر نشان دهنده ی دقت بالای اندازه گیری کازئینات سدیم و نشاسته گندم در مخلوط های بیوپلی مری تهیه شده است. عدم مشاهده ی جدایی فازی در مخلوط های ذکر شده در جدول شماره ی ۲ تا حدی موید صحت منحنی فازی ترسیم شده است.

جدول ۲. غلظت کازئینات سدیم و نشاسته گندم در مخلوط های دارای سازگاری ترمودینامیکی

شماره نمونه	درصد وزنی / وزنی کازئینات سدیم	درصد وزنی / وزنی نشاسته گندم
۱	۱/۵	۲
۲	۱/۵	۳
۳	۱/۵	۵
۴	۱/۵	۷
۵	۱/۵	۸

مخلوط کازئینات سدیم- نشاسته گندم، در قیاس با نشاسته گندم است. به عبارت دیگر پایین بودن تمایل ترمودینامیکی ملکول های کازئینات سدیم نسبت به آب در مقایسه ملکول های آبدوست نشاسته باعث تغلیظ آنها در فاز پایینی و جابجایی نقطه بحرانی به سمت محور طولی شده است. کوچک بودن ناحیه امتزاج پذیری دو پلیمر نیز ناشی از تفاوت وزن ملکولی آنهاست.

چنانکه در منحنی فازی شکل ۴ مشاهده می شود غلظت کازئینات سدیم و نشاسته گندم در نقطه ی بحرانی (C^{*}۱) به ترتیب برابر ۱/۷٪ و ۰/۷٪ می باشد. همچنین میانگین شیب خطوط گره و نیم ساز منحنی بینودال به ترتیب حدود ۱/۱۲- و ۱/۲۵ می باشد. بیشتر بودن غلظت کازئینات سدیم از غلظت نشاسته گندم در نقطه ی بحرانی و همچنین غلظت بالای این پروتئین در فاز تعادلی غنی از نشاسته گندم نشان دهنده اثرگذاری کمتر کازئینات سدیم بر ناسازگاری



شکل ۴. منحنی فازی مخلوط نشاسته گندم-کازئینات سدیم در دمای ۲۵ درجه ی سانتیگراد و pH خنثی.

کازئینات سدیم در مخلوط اولیه به ترتیب موجب افزایش غلظت این بیوپلی مرها در فازهای بالایی و پایینی می گردد.

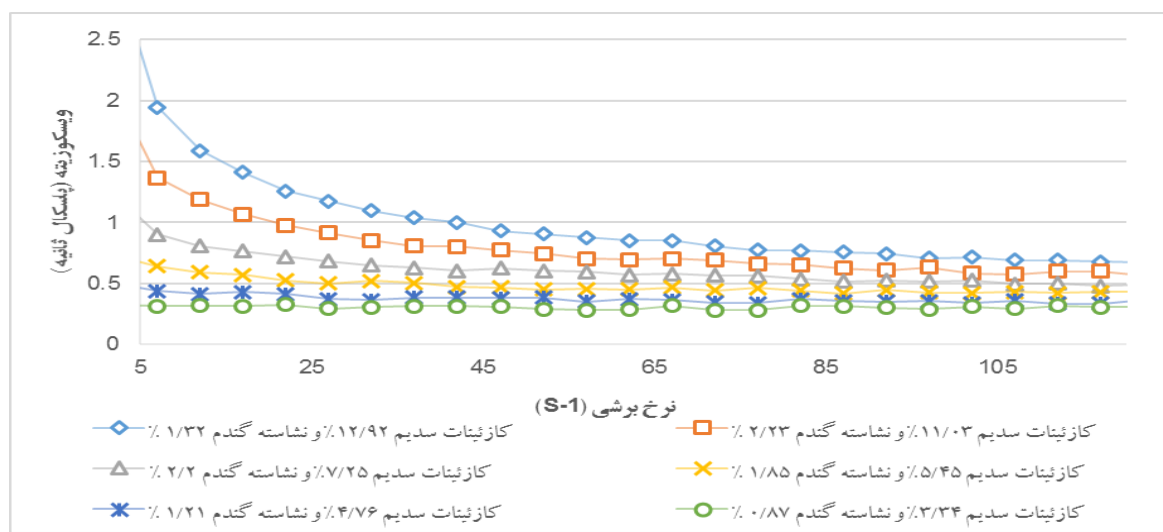
۳-۲. رفتار جریان

تغییرات گرانشی مخلوط های بیوپلی مری واقع بر روی خطوط گره مختلف (غلظت های مختلف پروتئین و پلی ساکارید) در نرخ های برشی بین ۵ تا $120 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵). با توجه به مکان قرار گیری این مخلوط ها در منحنی فازی ترسیم شده و نسبت حجمی بیشتر فاز حاوی کازئینات سدیم در قیاس با فاز غنی از نشاسته گندم، فاز حاوی نشاسته گندم و کازئینات سدیم، به ترتیب فاز پراکنده و پیوسته ی این امولسیون ها را تشکیل دادند. از این رو در این مخلوط های بیوپلیمری گرانشی به شدت تحت تاثیر غلظت و نسبت حجمی فاز حاوی کازئینات سدیم (فاز پیوسته) بود و غلظت فاز پراکنده ی حاوی نشاسته تاثیر چندانی بر رفتار جریان مخلوط بیوپلی مری نداشت. کاهش فضای در دسترس پروتئین ها و پلی ساکاریدها، پس از وقوع جدایی فازی، موجب افزایش غلظت این بیوپلی مرها در فاز های تفکیک شده گردید، از

با توجه به تحقیقات صورت گرفته، در مخلوط های پروتئین- پلی ساکاریدی با غلظت بیشتر از ۱٪ (غلظت کل بیوپلی مر بیشتر از ۱٪ باشد)، ناسازگاری ترمودینامیکی مهمترین عامل وقوع تفکیک فازی است (4) (1). با توجه به تفاوت فضای ممانعتی مربوط به پلی ساکارید های رشته ای و پروتئین های کروی، پس از جدایی فازی، فاز غنی از کازئینات سدیم حالت غلیظ تر و چگال تری داشته و در مقایسه با فاز حاوی نشاسته گندم حجم کمتری را به خود اختصاص می دهد، در حالیکه نشاسته گندم به دلیل فضای ممانعتی بالا، حجم بیشتری را اشغال می کند، از این رو در مخلوط های پروتئین و پلی ساکارید دارای ناسازگاری ترمودینامیکی، در اغلب موارد، فاز پایینی غنی از پروتئین و فاز بالایی غنی از پلی ساکارید است (7). لذا می توان گفت حجم و غلظت فاز غنی از پروتئین، تحت تاثیر غلظت نشاسته گندم و همچنین میزان کازئینات سدیم موجود در مخلوط، متفاوت می باشد. منحنی فازی ترسیم شده به خوبی نشان دهنده ی آن است که افزایش غلظت نشاسته گندم و

طبق نتایج حاصل از انطباق مدل قانون توان با رفتار جریان مخلوط کازئینات سدیم- نشاسته، افزایش غلظت کازئینات سدیم موجب افزایش میزان شاخص جریان (n) و ضریب قوام (K) گردید (جدول ۳). لذا با توجه به نقش اندک فاز نشاسته می توان دریافت که افزایش غلظت کازئینات سدیم با افزایش درگیری میان رشته های پروتئینی در فاز پیوسته ی مخلوط بیوپلی مری، موجب افزایش گرانروی و تشدید رفتار رقیق شونده با برش در نمونه ها گردید.

این رو غلظت نشاسته گندم در فاز پراکنده و غلظت کازئینات سدیم در فاز پیوسته به مراتب بیشتر از غلظت آن ها در مخلوط بیوپلی مری اولیه بود. طبق نتایج بدست آمده از آزمون های گرانروی سنجی، افزایش غلظت کازئینات سدیم در مخلوط بیوپلی مری، موجب افزایش غلظت فاز پیوسته و افزایش قابل توجه گرانروی این مخلوط ها گردید (شکل ۵). رفتار رئولوژیکی مخلوط کازئینات سدیم- نشاسته به خوبی توسط مدل قانون توان قابل توصیف است.



شکل ۵: تغییرات گرانروی مخلوط حاوی نشاسته گندم- کازئینات سدیم در غلظت های متفاوت ناحیه ناسازگاری ترمودینامیکی در نرخ های برشی متفاوت

جدول ۳. پارامتر های مدل قانون توان منطبق شده بر داده های رفتار جریان مخلوط کازئینات سدیم - نشاسته

	ضریب همبستگی	شاخص جریان (n)	ضریب قوام (K)	% نشاسته	% کازئینات سدیم
۱	۹۸/۵۴	۰/۹۷۶	0/33	۰/۸۷	۳/۳۴
۲	۹۸/۹۴	۰/۹۱۶	0/51	۲/۲۶	۳/۶
۳	۹۹/۱۲	۰/۸۵۷	0/82	۱/۸۵	۵/۴۵
۴	۹۹/۲۶	۰/۷۸	1/41	۲/۲	۷/۲۵
۵	۹۹/۸۴	۰/۷	2/52	۲/۲۳	۱۱/۰۴
۶	۹۹/۹۵	۰/۶۳	3/96	۱/۳۲	۱۲/۹۲

۴- نتیجه گیری

رفتار فازی مخلوط های بیوپلی مری به عنوان یکی از مهمترین مباحث موجود در زمینه ی بهمکنش های هیدروکلوئیدی از اهمیت بسزایی برخوردار بوده و امروزه مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. با توجه به خصوصیات منحصر به فرد نشاسته گندم و کاربرد گسترده ی کازئینات سدیم در صنایع غذایی، بررسی رفتار فازی مخلوط این دو بیوپلیمر امری ضروری بوده و می تواند گامی مهم در طراحی و بهبود ساختار های بیوپلیمری قلمداد شود. در این تحقیق منحنی فازی مخلوط کازئینات سدیم- نشاسته گندم در دمای ۲۵ درجه ی سانتی گراد، pH هفت تعیین گردید. با افزایش غلظت نشاسته گندم و کازئینات سدیم در مخلوط های بیوپلی مری میزان ناسازگاری ترمودینامیکی میان بیوپلی مریها افزایش یافت و این امر با تشدید وقوع جدایی فازی موجب تخلیص بیشتر فازهای تفکیک شده گردید. در منحنی فازی این مخلوط بیوپلی مری غلظت کازئینات سدیم و نشاسته گندم در نقطه ی بحرانی منحنی فازی (نقطه C^* در شکل ۱) به ترتیب برابر ۱/۷٪ و ۰/۷٪ و میانگین شیب خطوط گره و نیم ساز منحنی فازی، برابر با ۱/۱۲ - و ۱/۲۵ بود. ترکیب فاز های تعادلی مخلوط بیوپلی مری و همچنین شیب نیم ساز منحنی فازی نشان دهنده ی اثرگذاری کمتر کازئینات سدیم بر ایجاد ناسازگاری ترمودینامیکی در مخلوط بیوپلی مری است. طبق نتایج حاصل از آزمون های گرانی سنجی در مخلوط های حاوی فاز پیوسته کازئینات سدیم، غلظت فاز پیوسته ی غنی از نشاسته گندم تاثیر چندانی بر رفتار جریان مخلوط نداشته و غلظت فاز پیوسته کازئینات سدیم مهمترین نقش را در تعیین این پارامتر ایفا نمود. افزایش غلظت کازئینات سدیم در این مخلوط ها، با تشدید درگیری میان زنجیره های این بیوپلی مری در فاز پیوسته، موجب افزایش ویسکوزیته و تشدید رفتار رقیق شونده با برش مخلوط ها شد.

۵- منابع

1. Agbenorhevi, J. K., Kontogiorgos, V. & Kasapis, S. 2013. Phase behaviour of oat β -glucan/sodium caseinate mixtures varying in molecular weight. *Food chemistry*, 138, 630-637.
2. De Kruif, C. & Tuinier, R. 2001. Polysaccharide protein interactions. *Food hydrocolloids*, 15, 555-563.
3. Dickinson, E. & McClements, D. 1995. Molecular basis of protein functionality. *Advances in food colloids*, 27-76.
4. Doublier, J.-L., Garnier, C., Renard, D. & Sanchez, C. 2000. Protein-polysaccharide interactions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5, 202-214.
5. Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. & Smith, F. 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical chemistry*, 28, 350-356.
6. Ghosh, A. K. & Bandyopadhyay, P. 2012. Polysaccharide-protein interactions and their relevance in food colloids, INTECH Open Access Publisher.
7. Grinberg, V. Y. & Tolstoguzov, V. 1997. Thermodynamic incompatibility of proteins and polysaccharides in solutions. *Food Hydrocolloids*, 11, 145-158.
8. Hajji, F., Kunz, B. & Weissbrodt, J. 2014. Polymer incompatibility as a potential tool for polyphenol recovery from olive mill wastewater. *Food chemistry*, 156, 23-28.
9. Léonard, L., Gharsallaoui, A., Ouaali, F., Degraeve, P., Waché, Y., Saurel, R. & Oulahal, N. 2013. Preferential localization of *Lactococcus lactis* cells entrapped in a caseinate/alginate phase separated system. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 109, 266-272.
10. Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Farr, A. L. & Randall, R. J. 1951. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J Biol Chem*, 193, 265-275.
11. Manoj, P., Kasapis, S. & Chronakis, I. S. 1996. Gelation and phase separation in maltodextrin-caseinate systems. *Food Hydrocolloids*, 10, 407-420.
12. McClements, D. J. 2006. Non-covalent interactions between proteins and polysaccharides. *Biotechnology Advances*, 24, 621-625.
13. Nguyen, T. D., Lafarge, C., Murat, C., Messon, J.-L., Cayot, N. & Saurel, R. 2014. Partition of volatile compounds in pea

globulin-maltodextrin aqueous two-phase system. Food chemistry, 164, 406-412.

14. Norton, I. & Frith, W. 2001. Microstructure design in mixed biopolymer composites. Food Hydrocolloids, 15, 543-553.

15. Schmitt, C., Sanchez, C., Desobry-Banon, S. & Hardy, J. 1998. Structure and technofunctional properties of protein-polysaccharide complexes: a review. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 38, 689-753.

16. Sperling, L. 2006. Introduction to physical polymer science . New Jersey: John Willet & Sons. Inc.

17. Suchkov, V., Grinberg, V. Y. & Tolstogusov, V. 1981. Steady-state viscosity of the liquid two-phase disperse system water-casein-sodium alginate. Carbohydrate Polymers, 1, 39-53.

18. Tobin, J. T., Fitzsimons, S. M., Chaurin, V., Kelly, A. L. & Fenelon, M. A. 2012. Thermodynamic incompatibility between denatured whey protein and konjac glucomannan. Food hydrocolloids, 27, 201-207.

19. Tolstoguzov, V. 1988. Some physico-chemical aspects of protein processing into foodstuffs. Food Hydrocolloids, 2, 339-370.

20. Tolstoguzov, V. 2002. Thermodynamic aspects of biopolymer functionality in biological systems, foods, and beverages. Critical reviews in biotechnology, 22, 89-174.

21. Tolstoguzov, V. 2003. Thermodynamic considerations on polysaccharide functions. Polysaccharides came first. Carbohydrate Polymers, 54, 371-380.

22. Van De Velde, F., De Hoog, E. H., Oosterveld, A. & Tromp, R. H. 2015. Protein-Polysaccharide Interactions to Alter Texture. Annual review of food science and technology, 6, 371-388.

23. VIS, M., PETERS, V. F., TROMP, R. H. & ERNÉ, B. H. 2014. Donnan potentials in aqueous phase-separated polymer mixtures. Langmuir, 30, 5755-5762.

24. WALKENSTRÖM, P., NIELSEN, M., WINDHAB, E. & HERMANSSON, A.-M. 1999. Effects of flow behaviour on the aggregation of whey protein suspensions, pure or mixed with xanthan. Journal of Food Engineering, 42, 15-26.